# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005240

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-091477

Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 3月26日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-091477

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP2004-091477

出 願 人

松下電器産業株式会社

Applicant(s):

2005年 4月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office )· 11)



【書類名】 特許願 【整理番号】 2210850009 【提出日】 平成16年 3月26日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H01M 10/04H01M 10/40【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 村岡 憲樹 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 猛志 福政 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 古田 裕昭 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 松野 博 【特許出願人】 【識別番号】 000005821 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100097445 【弁理士】 【氏名又は名称】 岩 橋 文雄 【選任した代理人】 【識別番号】 100103355 【弁理士】 【氏名又は名称】 坂口 智康 【選任した代理人】 【識別番号】 100109667 【弁理士】 【氏名又は名称】 内藤 浩樹 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 0 1 1 3 0 5 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

### 【請求項1】

帯状の集電体に活物質が塗着された正極板と、帯状の集電体に活物質が塗着された負極板との間に帯状のセパレータを介し、複数回渦巻き状に巻かれた極板群を備え、この極板群の巻き始め部分は、活物質が塗着されていない正極集電体に正極リードが接続されている円筒形リチウムイオン二次電池であって、

前記正極リードから前記極板群の外径方向において、前記正極リードが接続された周回と、その周回の外側に位置している活物質が塗着されている正極板が初めてくる周回との間には、少なくとも2周の活物質が塗着されている負極板が、セパレータを介して配置している円筒形リチウムイオン二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】円筒形リチウムイオン二次電池

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

本発明は、正極板と、負極板と、それら両極間にセパレータを介して渦巻き状に巻く際に、正極板が切れることなく、捲回性に優れた円筒形リチウムイオン二次電池に関する。

# 【背景技術】

 $[0\ 0\ 0\ 2]$ 

円筒形リチウムイオン二次電池は、一般的に、次のような構造をしている。帯状の集電体に活物質が塗着された正極板と、帯状の集電体に活物質が塗着された負極板との間に帯状のセパレータを配して渦巻き状に巻かれた極板群を備えている。この極板群は、全体として、正極板と、セパレータと、負極板とが、順次、複数回巻かれている。この極板群の巻き始めの部分は、活物質が塗着されていない正極集電体のみの部分に、正極リードが接続されている。このように極板群の巻き始めの部分、すなわち極板群の最内周部に、正極リードが接続されている構造をしており、この構造は、いわゆる先頭正極リード構造と呼ばれている。

[00003]

先頭正極リード構造をした円筒形リチウムイオン二次電池は、巻き始め部において、正極リードがセパレータを介して負極板と対向しない配置となっているため、内部短絡の発生が防止できることが提案されている(例えば、特許文献 1,2 参照)。

【特許文献1】特許第3237015号公報

【特許文献2】特許第3373934号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 0\ 4]$ 

前記の先頭正極リード構造をした円筒形リチウムイオン二次電池は、極板群の最内周、すなわち最も曲率半径が小さくなる部分に正極リードが配置されている。そのため、正極リードが接続された正極板が、負極板とセパレータとともに渦巻き状に巻かれた場合、正極リードの長手側面部に当たる正負極板部とセパレータ部は、それ以外の正負極板とセパレータの部分に比べ、折れ曲がりが大きくなる。

 $[0\ 0\ 0\ 5]$ 

電池を高容量にするための方法として、正極板の活物質の塗着量を上げ、プレスロールにより所定の厚みに圧延するという方法がある。そのため、正極活物質が塗着された部分の集電体には、正極活物質が食い込み、局所的に集電体が薄くなる部分ができる。このように薄くなった集電体の部分が、前述した折れ曲がりが大きくなる部分と重なると、破断する可能性がある。さらに、極板の破断が一部の場合は、破断部の集電体のバリにより、他方の極板と内部短絡する可能性もある。

 $[0\ 0\ 0\ 6]$ 

そこで本発明は、このような従来の課題を解決するもので、塗着部の極板が破断することなく、内部短絡が発生しない、高信頼性の円筒形リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

 $[0\ 0\ 0\ 7\ ]$ 

前記課題を解決するための本発明は、帯状の集電体に活物質が塗着された正極板と、帯状の集電体に活物質が塗着された負極板との間に帯状のセパレータを介し、複数回渦巻き状に巻かれた極板群を備え、この極板群の巻き始め部分は、活物質が塗着されていない正極集電体に正極リードが接続されている円筒形リチウムイオン二次電池であって、前記正極リードから前記極板群の外径方向において、前記正極リードが接続された周回と、その周回の外側に位置している活物質が塗着されている正極板が初めてくる周回との間

には、少なくとも2周の活物質が塗着されている負極板が、セパレータを介して配置して

いる円筒形リチウムイオン二次電池である。

# 【発明の効果】

# [0008]

本発明による円筒形リチウムイオン二次電池は、先頭正極リード構造において、この正極リードが接続された正極板が、負極板とセバレータとともに渦巻き状に巻かれた場合、正極リードの長手側面部に当たる正負極板部とセバレータ部は、それ以外の正負極板とセバレータの部分に比べ、折れ曲がりが大きい。折れ曲がりの度合いは、渦巻き状に周回を重ねるごとに軽減される。そのため、正極リードから見て、正極板の塗着部が来る周回までの間に、負極板やセパレータの周回回数を重ねることにより、折れ曲がりが軽減できる。こうすることにより、正極板の塗着部での破断が防止でき、内部短絡の発生も防止できる。したがって、高信頼性の円筒形リチウムイオン二次電池を提供することできる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# [0009]

本発明の円筒形リチウムイオン二次電池は、正極板は帯状の集電体に活物質が塗着されている。負極板は帯状の集電体に活物質が塗着されている。正負極板の間に帯状のセパレータを介し、全体として、複数回渦巻き状に巻かれた極板群を備えている。この極板群の巻き始め部分は、活物質が塗着されていない正極集電体に正極リードが接続されている。極板群の中心を起点として、正極リードから極板群の外径方向に向かって見た場合、活物質が塗着されていない正極集電体に接続されている正極リードの周回と、その周回の外側に位置している活物質が塗着されている正極板が初めてくる周回との間には、活物質が塗着されている負極板が少なくとも2周介在している。

### $[0\ 0\ 1\ 0\ ]$

前述のように、正極リードから極板群の外径方向に向かって見た場合、活物質が塗着されていない正極集電体に接続されている正極リードの周回と、活物質が塗着されている正極板の塗着部が初めて来る周回までの間に、活物質が塗着されている負極板の周回回数を2周以上設けることにより、正極板の塗着部の折れ曲がりを軽減させることができる。こうすることにより、負極板がクッションの役目を担い、正極板の塗着部の破断を防止することができるようになる。正極板の塗着部が来る周回までの間に、負極板の周回回数を増やし過ぎると、正負極板の活物質同士が対向しない部分、すなわち、電池容量に寄与しない部分が増えるため、電池容量が低下することとなる。このことから、負極板の周回回数は2~3周が好ましい。

### 

極板群の巻き始めにおいて、正極板の正極集電体に接続された正極リードより、後に、 負極板の負極合剤を配置させることが好ましい。こうすることにより、正負極板の活物質 同士が対向しない部分、すなわち、電池容量に寄与しない部分を減らすことができるため 、電池容量の低下を抑制することができるようになる。

### 【実施例】

# $[0\ 0\ 1\ 2]$

図1に、本発明の一実施例である円筒形リチウムイオン二次電池の縦断面概略図を示す。図2に、図1の極板群4のXーY線横断面概略図を示す。図3に、極板群4を作製する際の、正極板1と、負極板2と、微多孔ポリエチレンフィルム3との巻き始めにおける配置の概略図を示す。図4に、極板群4の巻き始めの部分のみを拡大した横断面概略図を示し、微多孔ポリエチレンフィルム3は省略した。

### $[0\ 0\ 1\ 3\ ]$

帯状のアルミニウム箔集電体 1 a に正極合剤 1 b が塗着された正極板 1 と、帯状の銅箔集電体 2 a に負極合剤 2 b が塗着された負極板 2 と、正極板間にセパレータとして厚み 2 0  $\mu$  m の 微 多孔 ポリエチレンフィルム 3 を配して渦巻き状に巻かれた極板群 4 が、電解液とともに電池容器 5 内に収納されている。電池サイズは、直径 1 8 m m 、高さ 6 5 m m である。

### $[0\ 0\ 1\ 4]$

極板群4は、全体として、正極板1と、微多孔ポリエチレンフィルム3と、負極板2とが、順次、複数回巻かれている。極板群4の巻き始めの部分については、後で詳細に説明する。

### $[0\ 0\ 1\ 5]$

電池容器5は、負極端子を兼ねる電池缶6と、正極端子となる電池蓋7とから構成されている。電池缶6の上端開口部を、絶縁パッキング8を介して電池蓋7の外周にかしめつけることにより、電池容器5は密閉されている。アルミニウム箔集電体1 a に溶接されたアルミニウム製正極リード9は、電池蓋7に溶接により接続されている。銅箔集電体2 a に溶接されたニッケル製負極リード10は、電池缶6に溶接により接続されている。極板群4の上部には、電池蓋7と絶縁するために上部絶縁リング11が配置されている。極板群4の下部には、電池容器5と絶縁するために下部絶縁リング12が配置されている。

### $[0\ 0\ 1\ 6\ ]$

また、図3において、巻き芯13に2枚の微多孔ポリエチレンフィルム3を挟んだ後、正極板1、負極板2の順に巻き込んでいく。正極合剤1bの塗着部14より、負極板2の負極合剤2bが先に配置されている。さらに、アルミニウム製正極リード9より、後に、負極板2の負極合剤2bを配置させている。

# $[0\ 0\ 1\ 7\ ]$

以下に、正極板1と負極板2の作製方法と、電解液の調製方法について説明する。

# [0018]

# (a) 正極板の作製

コバルト酸リチウム 3 k g と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(呉羽化学(株)製井 1 3 2 0 、固形分 1 2 重量%のNーメチルー 2 ーピロリドン(以下、NMP と略す)溶液) 1 k g と、アセチレンブラック 9 0 g と、適量のNMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを 1 5  $\mu$  m 厚のアルミニウム箔集電体 1 aの両面に塗布し、乾燥後圧延して、厚み 1 6 0  $\mu$  m の正極板 1 を作製する。

# [0019]

### (b) 負極板の作製

人造黒鉛3 kgと、結着剤としてスチレンーブタジエン共重合体(日本ゼオン(株)製BM-400B、固形分40重量%の水性分散液)75gと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース30gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製する。このペーストを10μm厚の銅箔集電体2aの両面に塗布し、乾燥後圧延して、厚み180μmの負極板2を作製する。

### [0020]

### (c)電解液の調製

エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、およびメチルエチルカーボネートとを体積比2:3:3で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )を 1mo1/Lの濃度で溶解し、さらに添加剤として、ビニレンカーボネートを3重量%加え、電解液を調製する。

### [0021]

(d)極板群および電池の作製

以下に、極板群4および電池の作製方法について説明する。

### [0022]

### 《実施例1~実施例4》

図4に示すように、正極リード9を、正極合剤1bが塗着されていない極板群4の最内 周に配置されるようにアルミニウム箔集電体1aに接続した。正極合剤1bが塗着されて いないアルミニウム箔集電体1aを、1周巻いた後に、負極合剤2bが塗着されている負 極板2を、微多孔ポリエチレンフィルム3(図示せず)を介して、アルミニウム箔集電体 1aと対向させた。アルミニウム箔集電体1aを、微多孔ポリエチレンフィルム3(図示 せず)を介して、負極板2と渦巻き状に巻き、正極リード9から見て、正極合剤1bの塗 着部14が来る周回の間に、負極合剤2bが塗着された負極板2を、2周、3周、4周、 5周巻いた極板群を作製し、それぞれ実施例 1 ~実施例 4 の極板群 4 とした(図 4 は 2 周巻いた極板群 4 を示し、3 ~ 5 周巻いた極板群 4 は図示していない)。

# [0023]

次に、これらの極板群を上端部が開口している有底筒形の電池缶6内に収納した後、前記のように調整した電解液を所定量注液し、前記電池缶6の上端開口部と電池蓋7とを絶縁パッキング8を介してかしめ封口することによって、直径18mm、高さ65mmサイズの円筒形リチウムイオン二次電池を作製し、実施例1~実施例4の電池とした。

### $[0\ 0\ 2\ 4\ ]$

### 《比較例》

正極リード9と正極合剤1bが塗着された塗着部14が周回されるまでの間に、微多孔ポリエチレンフィルム3を介して、負極板2を1周巻いた以外は実施例1~4と同様にして比較例1の極板群および電池を作製した。

# [0025]

このようにして作製した実施例 1 ~ 4 と比較例の電池を用いて、正極板の破断の有無と電池容量を評価した結果を表 1 に示す。

### [0026]

### (e) 正極板の破断の有無

正極板の破断に有無は、電池各30セルを電池分解し、正極板の塗着部における破断の 有無を目視により観察し、破断した電池の数をカウントした。

### [0027]

# (f)電池容量

電池容量は、3.0 Vの終止電圧まで400mA(0.2 ItA(ここで、Iは電流、tは時間を示す))の定電流で残存放電した後、電池電圧が4.2 Vに達するまでは1400mA(0.7 ItA)の定電流充電を行い、3.0 Vの終止電圧まで400mA(0.2 ItA)の定電流で放電する充放電を3回繰り返し、3回目の放電容量を電池容量とし、n=5測定したときの平均値を算出した。電池の設計容量は2000mAhである。

### [0028]

# 【表 1】

	正極の破断数	電池容量
	(セル)	(m A h)
実施例1	0/30	2200
実施例2	0/30	2170
実施例3	0/30	2 1 1 0
実施例4	0/30	2050
比較例	5/30	2 2 0 0

### [0029]

表1の結果から、実施例1~4の電池は、正極板の塗着部の破断が観察されなかった。これに対し、比較例の電池は、30セル中5セルに破断が観察された。この5セルは、正極板が完全に分断しているのではなく、一部が破断していた。このように、正極リードから見て、正極板の塗着部が来る周回の間に、負極板の周回回数を2周以上とすることにより、正極板が破断しなくなった。このことから、負極板がクッションの役目を担っていることがわかる。

### [0030]

また、実施例1~実施例4から、負極板の周回回数を増やした場合、正負極板の活物質 同士が対向しない部分、すなわち、電池容量に寄与しない部分が増え、電池容量が低下し た。したがって、負極板の周回回数は2~3周が好ましいことがわかった。 [0031]

なお、正極集電体および負極集電体の両面に、正極合剤および負極合剤を塗着した場合について説明したが、正極集電体および負極集電体の片面に、正極合剤および負極合剤を塗着し、正負極合剤同士がセバレータを介して対向した場合においても、同様の効果が得られる。

[0032]

極板群の巻き終わり部について説明しなかったが、巻き終わり部は、正極集電体、負極 集電体、もしくはセパレータのうちどれでもよい。極板群の巻きほぐれを防止するために 巻き終わり部に絶縁テープを貼って止めてもよい。

[0033]

また、円筒形リチウムイオン二次電池について説明したが、リチウムイオン二次電池以外に、円筒形マグネシウム二次電池においても、同様の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

[0034]

本発明は、正極板の塗着部での破断が防止できることにより、高信頼性の円筒形リチウムイオン二次電池を提供することができる。このことにより、円筒形リチウムイオン二次電池を駆動電源として用いる電子機器、例えば、ノートバソコン、デジタルスチルカメラなどに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

[0035]

【図1】本発明を実施した形態の一実施例における円筒形リチウムイオン二次電池の 縦断面概略図

【図2】極板群の横断面概略図

【図3】巻き始めにおける正極板と負極板とセバレータとの配置の概略図

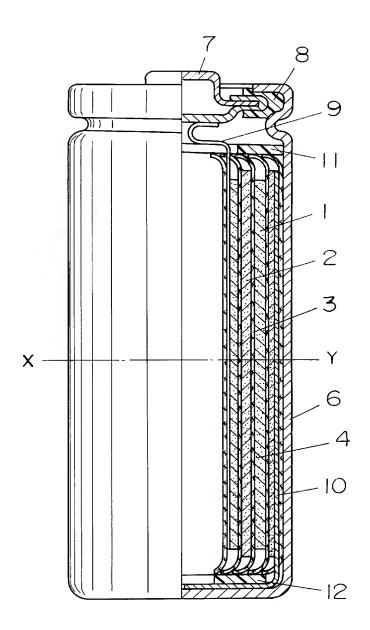
【図4】極板群の巻き始めの部分の横断面概略図

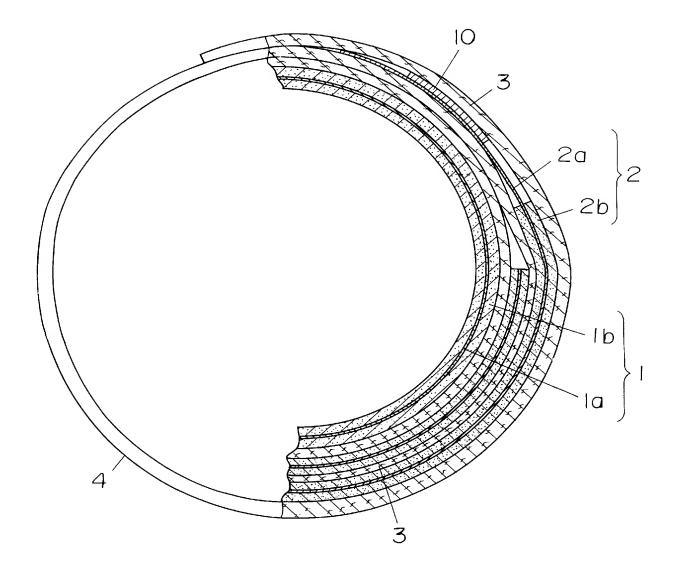
# 【符号の説明】

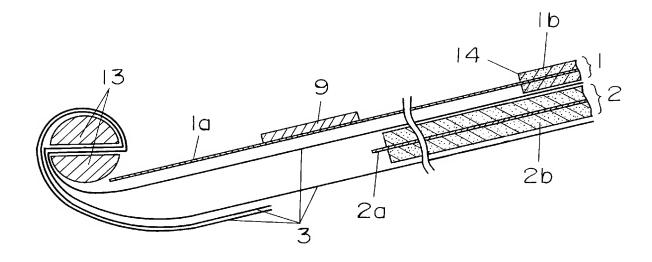
[0036]

1 正極板

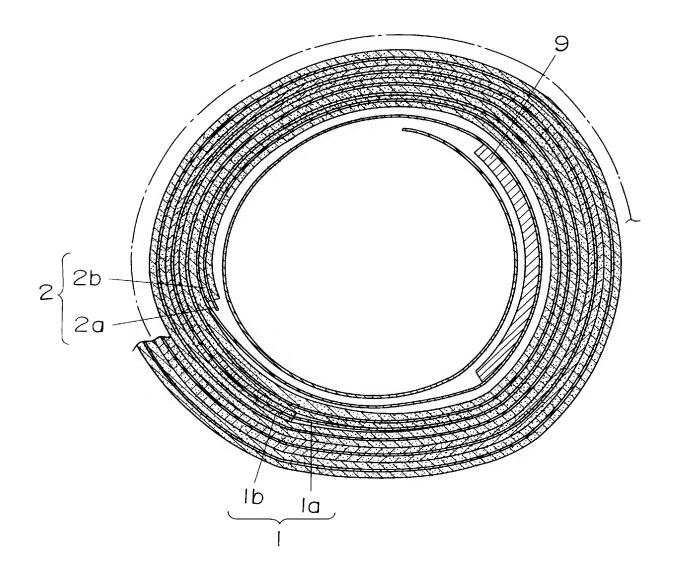
- la アルミニウム箔集電体
- 1 b 正極合剤
- 2 負極板
- 2 a 銅箔集電体
- 2 b 負極合剤
- 3 微多孔ポリエチレンフィルム
- 4 極板群
- 5 電池容器
- 6 電池缶
- 7 電池蓋
- 8 絶縁パッキング
- 9 アルミニウム製正極リード
- 10 ニッケル製負極リード
- 11 上部絶縁リング
- 12 下部絶縁リング
- 13 巻き芯
- 14 塗着部







【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】帯状の集電体に活物質が塗着された正極板と、帯状の集電体に活物質が塗着された負極板とが帯状のセバレータを介し、複数回渦巻き状に巻かれた極板群を備えた円筒形リチウムイオン二次電池であって、正極板の塗着部での破断が防止することができ、内部短絡の発生も防止することができる円筒形リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】この電池の極板群の巻き始め部分は、活物質が塗着されていない正極集電体に正極リードが接続されていて、この正極リードから極板群の外径方向において、正極リードが接続された周回と、その周回の外側に位置している活物質が塗着されている正極板が初めてくる周回との間には、少なくとも2周の活物質が塗着されている負極板が、セバレータを介して配置している。

【選択図】図4

0000828 新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社